

明細書

耐食アルミ導電性材料及びその製造方法

技術分野

この発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめてなるアルミ導電性材料及びその製造方法に係り、例えばリチウムイオン二次電池の電極、アルミ電解コンデンサの電極、飲料水の直接電気分解による塩素滅菌やアルカリイオン水、酸性水等の製造に用いられる水電解用電極、アルミ建材等の製造工程の電解処理（陽極酸化皮膜処理、電解着色処理、電気泳動塗装処理等）で用いられる電極等の多くの電極材料に有用な耐食性に優れた耐食アルミ導電性材料及びその製造方法に関する。

背景技術

例えば、アルミニウム材上の陽極酸化皮膜の電解着色処理等の電解処理で用いられる電極として、耐食性に優れた黒鉛製のカーボン電極が多用されている。しかしながら、カーボン電極は、一般に、比較的電気抵抗が高くて電解処理での電力ロスが大きく、また、加工性に乏しくて複雑な形状の電極や薄い箔状の電極を作成するのが困難であり、また、製造可能であっても製造コストが嵩み、しかも、リサイクル性にも乏しいという問題がある。また、このような電極材料として、比較的電気抵抗が

低くて電力ロスが少なく、軽量で加工性に優れ、しかも、リサイクル性にも優れたアルミニウム材を使用することが考えられるが、アルミニウム材は電気化学的に腐蝕し易くて耐食性に乏しく、例えば、陽極酸化皮膜処理においてその対極（陰極）としてアルミニウム材の板材や押出形材が用いられ、また、アルミ電解コンデンサにおいてその陰極箔としてエッチング処理されたアルミニウム箔が用いられているが、その用途は限られており、また、その耐用年数も陽極酸化皮膜処理の対極（陰極）で1～3年程度、アルミ電解コンデンサの電極で5～8年程度とその寿命が短いという問題がある。

そこで、アルミニウム材の表面に高導電性であって耐食性に優れたカーボン膜や金、銀等の貴金属皮膜等の導電性皮膜を形成せしめ、これによってアルミニウム材の有する優れた導電性、加工性、軽量性、リサイクル性等の特性を損なうことなく耐食性を付与することが考えられる。

しかしながら、このようにアルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめて電極材料とした場合には、その導電性皮膜が比較的薄い、例えば $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、場合によつては $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の場合には、ピンホールやクラック等の欠陥が不可避的に生じ、電解処理等の電極材料として用いた場合に素地のアルミニウム材が電解液中に露出し、アルミニウム材がこのような欠陥から腐蝕し始め、所望の耐食性が得られない場合があり、反対に、この導電性皮膜の膜厚を厚くしてこのような欠陥に基づく腐蝕

の問題を解決しようとすると、製造コストが顕著に高くなり、また、重量が増加してアルミニウム材の軽量性等の特性を損なうことにもなる。

例えば、この種のアルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめてなる電極材料としては、アルミニウム等の導電性基板の表面に粒状電極物質を電着して形成した化学電池用電極（特開平 5-94,821 号公報）、アルミニウム等の集電体に活性炭を主体とする分極性電極材料を担持せしめた電気二重層キャパシタ用の正極材料（特開平 9-55,342 号公報）、アルミニウム等の導電性基板上に電気泳動電着により活性炭を主成分とする層を析出付着させた分極性電極（特開平 9-74,052 号公報）、アルミニウム等の集電体上にグラファイトやカーボンブラック等の導電層を配設してなり、更にその上に電極活性物質等の合剤スラリーが配設されて形成される非水電解質二次電池とされる電極材料（特開平 9-97,625 号公報）、及びアルミニウム等のベース金属の上に金、白金等の貴金属をクラッドしたクラッド材からなる電気二重層キャパシタ用の電極材料（特開 2002-373,830 号公報）が知られている。

しかしながら、これらいづれの場合も、ピンホールやクラック等の欠陥のない電極材料を製造するためには、導電性基板や集電体の表面に必要以上に厚い導電性皮膜を形成しなければならず、上述したように、長期耐久性（長寿命性）を重視すると軽量化や低コスト化が犠牲になり、反対に、軽量化や低コスト化を重視すると長期耐

久性（長寿命性）が犠牲になる等、長期耐久性（長寿命性）、軽量化及び低コスト化を必ずしも同時に満足できるものとはいえない。

そこで、本発明者らは、アルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめてなるアルミ導電性材料であって、アルミニウム材の優れた特性（導電性、加工性、軽量性、リサイクル性等）を損なうことなく、また、その導電性皮膜の膜厚が $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、場合によつては $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下という薄膜であつても、ピンホールやクラック等の欠陥に基づく腐蝕の問題が可及的に解決されて優れた耐食性を有し、しかも、製造が容易で低コスト化を図ることができる耐食アルミ導電性材料について銳意検討した結果、驚くべきことには、熱水処理又は水蒸気処理によりアルミニウム材の表面に不可避的に形成される導電性皮膜の欠陥が実質的に封止され、優れた耐食性を付与できることを見出し、本発明を完成した。

従つて、本発明の目的は、アルミニウム材の優れた特性を損なうことなく、その表面に形成した導電性皮膜に不可避的に生じる欠陥を実質的に封止し、たとえ導電性皮膜の膜厚が薄くても優れた耐食性を有する耐食アルミ導電性材料を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、このような耐食アルミ導電性材料を安価に製造するための方法を提供することにある。

発明の開示

すなわち、本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめてなるアルミ導電性材料であり、導電性皮膜の欠陥が熱水処理又は水蒸気処理により実質的に封止されていることを特徴とする耐食アルミ導電性材料である。

また、本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめてなるアルミ導電性材料の製造方法であり、アルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめた後、熱水処理又は水蒸気処理により導電性皮膜の欠陥を実質的に封止することを特徴とする耐食アルミ導電性材料の製造方法である。

本発明において、アルミニウム材としては、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるものであって特に制限されるものではなく、例えば、高純度アルミニウム（JIS H4170；1N99）や、A1100、A5052、A6063等の種々のアルミニウム合金を用いて形成される板材、押出形材、箔材等を挙げることができるほか、例えば合成樹脂、セラミック、ガラス、アルミニウム以外の他の金属、紙、繊維等の種々の材質からなる基材の表面に、貼付け、蒸着、メッキ等の手段で薄膜状のアルミニウム材が設けられた複合アルミニウム材も挙げができる。

また、本発明において、このようなアルミニウム材の表面に形成される導電性皮膜としては、それが導電性と耐食性を有し、また、熱水処理や水蒸気処理で用いられる熱水や水蒸気に対して高温耐水性を有するものであれ

ば、どのような手段で形成されたどのような導電性物質の皮膜であってもよく、例えば、カーボン皮膜や、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)等の貴金属皮膜や、銀、窒化クロム、白金族の複合酸化物あるいは炭化ホウ素とニッケルの複合物から選ばれた材料等の導電性皮膜、更には導電性塗料、導電性樹脂等を例示することができ、また、このような導電性皮膜をアルミニウム材の表面に形成する手段についても、特に制限はなく、例えば、湿式又は乾式メッキ処理、溶射処理、電気泳動処理、塗装処理等の種々の方法を例示することができる。

そして、上記導電性皮膜の膜厚については、特に制限されるものではないが、本発明の効果が顕著に発揮されるのは導電性皮膜の膜厚が比較的薄くてピンホールやクラック等の欠陥が不可避的に生じる場合であり、通常は $1.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。この導電性皮膜の膜厚が $1.5 \mu\text{m}$ より厚くなると、導電性皮膜の膜厚に基づいてピンホールやクラック等の欠陥が少なくなるが、それだけ重量が嵩んでアルミニウム材の軽量性という特性が損なわれるほか、例えばカーボン皮膜や貴金属皮膜等の場合にはその製造コストが顕著に高くなり、工業的な生産には不向きである。

また、この導電性皮膜に不可避的に生じるピンホールやクラック等の欠陥については、その大きさが少なくとも水分子が入り込むことができる程度の大きさのものが

本発明の熱水処理又は水蒸気処理による封止の対象になり、水分子が入り込むことができないような極微小な欠陥は、耐食性の観点からも重要ではなく、むしろ欠陥というには当たらない。

本発明においては、アルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめた後、得られたアルミ導電性材料に熱水処理又は水蒸気処理を施し、導電性皮膜に不可避的に存在するピンホールやクラック等の欠陥を実質的に完全に封止する。ここで、「実質的に封止する」とは、熱水処理又は水蒸気処理の際に、水分子が入り込むことができる程度以上の大きさを有するピンホールやクラック等の欠陥内に水分子が入り込み、素地のアルミニウム材の表面に達してアルミニウムと反応し、このアルミニウム材の表面に水和物を形成して実質的に欠陥を閉塞し、絶縁化することをいい、水分子が入り込むことができない極微小なピンホールやクラック等の欠陥は問題にしないという意味である。

また、本発明において、熱水処理又は水蒸気処理は、アルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめて得られたアルミ導電性材料を、通常70°C以上、好ましくは90°C以上の熱水中に浸漬し、又は、通常70°C以上、好ましくは100°C以上の水蒸気雰囲気中に晒し、常圧又は加圧下に通常5分以上保持し、導電性皮膜に存在するピンホールやクラック等の欠陥を介して露出するアルミニウム材の素地の表面にバイヤライト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)やベーマイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)のアルミニウム水和

物を生成せしめ、このアルミニウム水和物により上記の導電性皮膜に存在するピンホールやクラック等の欠陥を封止し、アルミニウム材の素地を外部から絶縁する処理である。処理温度が70°Cより低くなると、バイヤライトの生成が優先して所望の耐食性が得られない場合がある。

本発明において、上記熱水処理や水蒸気処理で用いる水については、好ましくは25°CでのpH値が3~12、より好ましくは4~9の範囲内であるのがよく、この水のpH値が3より低く、あるいは、12より高いと、アルミニウム水和物の生成反応と同時に起こるアルミニウムの溶解反応の反応速度が速くなり、アルミニウム水和物の生成が遅くなって好ましくない。

また、上記熱水処理で用いる水については、その燐酸イオン濃度が燐(P)として〔以下、燐酸イオン濃度(P)と示す〕25ppm以下、好ましくは10ppm以下であり、かつ、その珪酸イオン濃度が珪素(Si)として〔以下、珪酸イオン濃度(Si)と示す〕25ppm以下、好ましくは10ppm以下であるのがよい。使用する水の燐酸イオン濃度(P)が25ppmを超えると燐酸アルミニウムが生成して水和物の形成が抑制されるという問題が生じ、また、使用する水の珪酸イオン濃度(Si)が25ppmを超えた場合も、珪酸アルミニウムが生成して水和物の形成が抑制されるという問題が生じる。

本発明において、上記の熱水処理又は水蒸気処理後に得られたアルミ導電性材料は、必要により乾燥し、その

まま耐食性に優れた耐食アルミ導電性材料として、種々の電極材料の用途に用いられる。

本発明の耐食アルミ導電性材料は、アルミニウム材の優れた特性（導電性、加工性、軽量性、リサイクル性等）を損なうことなく、また、その導電性皮膜の膜厚が $1.5 \mu\text{m}$ 以下、場合によつては $5 \mu\text{m}$ 以下という薄膜であつても、この導電性皮膜に不可避的に生じるピンホールやクラック等の欠陥が実質的に封止されており、優れた耐食性を發揮する。

また、本発明の方法によれば、アルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめたアルミ導電性材料を熱水処理又は水蒸気処理に付すのみで容易に、かつ、安価に優れた耐食性を有する耐食アルミ導電性材料を製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明の好適な実施の形態を具体的に説明する。

なお、以下の実施例及び比較例において、耐食性評価試験及び導電性評価試験並びに総合評価は次のようにして行った。

〔耐食性評価試験〕

測定対象の試料をpH 3の酢酸水溶液中で白金対極に対向させて設置し、照合電極として銀塩化銀電極を用い、この照合電極を飽和塩化カリウム水溶液に浸漬し、飽和塩化カリウム水溶液と試料との間を塩橋で結び、試料、

白金対極、及び銀塩化銀電極をポテンシオスタット（北斗電工社製の電気化学測定システム HZ-3000）に接続し、次いで試料の電位を銀塩化銀電極に対して自然電極電位から酸素発生電位までアノード側に走査し、その際に試料電極に流れた電流のピーク電流を測定し、これを分極電流 ($\mu A/cm^2$) として評価した。

この分極電流の値による耐食性の評価については、分極電流の値が $10 \mu A/cm^2$ を超えると素地のアルミニウム材の溶出が起きており、耐食性に乏しいことになるので、優れた耐食性を有するためには、分極電流の値が $10 \mu A/cm^2$ 以下、好ましくは $6 \mu A/cm^2$ 以下であり、特に電極材料として用いるためには $5 \mu A/cm^2$ 以下、好ましくは $3 \mu A/cm^2$ 以下であるのがよい。

[導電性評価試験]

接触プローブとして先端が $4.5 R$ の半球状の鋼製棒を使用し、この接触プローブに $100 gf$ の荷重を与えて導電性皮膜の表面に静かに接触させ、次いでこの接触プローブと素地のアルミニウム材との間の電気抵抗を低抵抗計（日置電気社製の低抵抗計 3540）により測定した。抵抗値が 5Ω 以下を導通ありとして 50 回測定し、導通ありと測定された回数により導電性を評価した。

この方法による導電性の評価は、導通ありと測定された回数が $25 / 50$ より低いと抵抗大となる面積が多いことを意味することから導電性は低いということになる。優れた導電性を有するためには、導通ありと測定された回数が $30 / 50$ 以上、好ましくは $35 / 50$ 以

上であり、特に電極材料として用いるためには 40/50 以上、好ましくは 45/50 以上であるのがよい。

[総合評価]

上記の耐食性評価及び導電性評価を中心に、これらに加えて、密着性や経済性等の観点を加味し、本発明の耐食アルミ導電性材料を種々の電極材料に適用する場合を考慮し、○：耐食性、導電性、密着性及び経済性の 4 項目を満足する、△：耐食性及び導電性を含む 3 項目を、及び×：満足する項目が 2 項目以下である、の基準で総合的に評価した。

なお、密着性については、耐食性評価試験後の耐食アルミ導電性材料について、その導電性皮膜における剥離の有無により評価し、剥離無しの場合を「密着性を満足する」とし、剥離有りの場合を「密着性を満足しない」とした。

[実施例 1]

板厚 0.5 mm のアルミニウム板 (JIS H 4000; A5052) を脱脂処理し、次いでジンケート処理した後、電解ニッケルメッキ処理（電解 Ni メッキ処理）により表面に厚さ 2 μm のニッケルメッキ皮膜を形成せしめ、更に電解金メッキ処理（電解 Au メッキ処理）をして厚さ 1 μm の金メッキ皮膜を形成せしめた。

次に、得られたメッキ処理後のアルミニウム板を 100 °C の熱水 (pH: 5.5、磷酸イオン濃度 (P): 2 ppm、珪酸イオン濃度 (Si): 1 ppm) 中に 30 分間保持して熱水処理を行い、熱水中から引き上げて乾燥し、実施例 1 の耐食ア

ルミニウム板（耐食アルミ導電性材料）を作製した。

得られた実施例1の耐食アルミニウム板から縦50mm×横50mmの大きさの試験片を切り出し、走査電位を0～1000mV vs. Ag/AgClとして試験片の電位を銀塩化銀電極に対して分極し、そのピーク電流を分極電流として測定し、耐食性評価試験を行った。結果は5μA/cm²であり、優れた耐食性を有することが確認された。

また、耐食性評価試験に用いた試験片を使用し、導電性評価試験を行った。結果は測定回数50回共に「導通あり」であり、優れた導電性を有することが確認された。

更に、上記の耐食性評価及び導電性評価の結果を基に、密着性と経済性を加味して総合評価を行った。結果は○であった。

以上の結果を表1に示す。

[実施例2]

平均粒径0.5μmのカーボンブラック10gとポリフッ化ビニリデン2gとを含む1-メチル-2-ピロリドン1L中に、実施例1と同様にして脱脂処理したアルミニウム板を陽極として、また、カーボン電極を陰極として配置し、これらの電極間に10Vの電圧を1分間印加してカーボン電気泳動を行い、アルミニウム板の表面に厚さ1μmのカーボン皮膜を形成せしめた。

次に、得られたカーボン電気泳動処理後のアルミニウム板を120℃の水蒸気中に30分間保持して水蒸気処理を行い、実施例2の耐食アルミニウム板（耐食アルミ導電性材料）を作製した。

得られた実施例 2 の耐食アルミニウム板について、上記実施例 1 と同様にして耐食性評価試験及び導電性評価試験並びに総合評価を行った。

結果を表 1 に示す。

[実施例 3]

1-メチル-2-ピロリドン中に平均粒径 0.5 μm のカーボンブラックとポリフッ化ビニリデンとを 1 対 1 の割合で混合して塗布液を調製し、この塗布液を上記実施例 1 と同様にして脱脂処理したアルミニウム板の表面に塗布してカーボン塗装処理し、次いで 200 °C で 2 分間乾燥し、アルミニウム板の表面に厚さ 1 μm のカーボン含有皮膜を形成せしめた。

次に、得られたカーボン塗装処理後のアルミニウム板を 120 °C の水蒸気中に 30 分間保持して水蒸気処理を行い、実施例 3 の耐食アルミニウム板（耐食アルミ導電性材料）を作製した。

得られた実施例 3 の耐食アルミニウム板について、上記実施例 1 と同様にして耐食性評価試験及び導電性評価試験並びに総合評価を行った。

結果を表 1 に示す。

[実施例 4]

上記実施例 1 と同様にして脱脂処理したアルミニウム板の表面に、メタンとエチレンとを 1 対 3 の割合で混合した混合ガスを 0.15 MPa の減圧下に導入し、グロー放電させてアルミニウム板の表面にカーボン皮膜を形成せしめるカーボン CVD 処理を行い、アルミニウム板の

表面に厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ のカーボン皮膜を形成せしめた。

次に、得られたカーボンCVD処理後のアルミニウム板を 120°C の水蒸気中に30分間保持して水蒸気処理を行い、実施例4の耐食アルミニウム板（耐食アルミ導電性材料）を作製した。

得られた実施例4の耐食アルミニウム板について、上記実施例1と同様にして耐食性評価試験及び導電性評価試験並びに総合評価を行った。

結果を表1に示す。

[実施例5]

実施例1と同じアルミニウム板を脱脂処理し、次いで $1\times10^{-6}\text{Torr}$ の減圧下に電子ビーム蒸着により10分間白金溶射処理を行い、厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ の白金皮膜を形成せしめた。

次に、得られた白金溶射処理後のアルミニウム板を 100°C の熱水（pH:5.5、磷酸イオン濃度(P):2ppm、珪酸イオン濃度(Si):1ppm）中に30分間保持して熱水処理を行い、熱水中から引き上げて乾燥し、実施例5の耐食アルミニウム板（耐食アルミ導電性材料）を作製した。

得られた実施例5の耐食アルミニウム板について、上記実施例1と同様にして耐食性評価試験及び導電性評価試験並びに総合評価を行った。

結果を表1に示す。

[実施例6]

pH2であって 100°C の熱水（磷酸イオン濃度(P):2ppm、珪酸イオン濃度(Si):1ppm）中に45分間保

持して熱水処理を行った以外は、上記実施例 1 と同様にして実施例 6 の耐食アルミニウム板（耐食アルミ導電性材料）を調製し、上記実施例 1 と同様にして耐食性評価試験及び導電性評価試験並びに総合評価を行った。

結果を表 1 に示す。

[実施例 7]

燐酸イオン濃度が燐として 30 ppm であって 100 °C の熱水 (pH: 2.5、珪酸イオン濃度 (Si): 1 ppm) 中に 45 分間保持して熱水処理を行った以外は、上記実施例 1 と同様にして実施例 7 の耐食アルミニウム板（耐食アルミ導電性材料）を調製し、上記実施例 1 と同様にして耐食性評価試験及び導電性評価試験並びに総合評価を行った。

結果を表 1 に示す。

[実施例 8]

60 °C の熱水 (pH: 5.5、燐酸イオン濃度 (P): 2 ppm、珪酸イオン濃度 (Si): 1 ppm) 中に 60 分間保持して熱水処理を行った以外は、上記実施例 5 と同様にして実施例 8 の耐食アルミニウム板（耐食アルミ導電性材料）を調製し、上記実施例 1 と同様にして耐食性評価試験及び導電性評価試験並びに総合評価を行った。

結果を表 1 に示す。

[比較例 1 ~ 4]

上記実施例 1 ~ 4 と同様にして得られたメッキ処理後、カーボン電気泳動処理後、カーボン塗装処理後、又はカーボン CVD 処理後のアルミニウム板を、熱水処理又は水蒸気処理することなく、それぞれ比較例 1 ~ 4 の耐食

アルミニウム板（耐食アルミ導電性材料）とし、上記実施例1と同様にして耐食性評価試験及び導電性評価試験並びに総合評価を行った。

結果を表1に示す。

[比較例5]

電解Auメッキ処理により厚さ8μmの金メッキ皮膜を形成せしめ、热水処理を行わなかった以外は、上記実施例1と同様にして比較例5の耐食アルミニウム板（耐食アルミ導電性材料）を作製し、上記実施例1と同様にして耐食性評価試験及び導電性評価試験並びに総合評価を行った。

結果を表1に示す。

[実施例9]

厚さ2μmの電解Niメッキ処理及び厚さ1μmの電解Auメッキ処理に代えて厚さ3μmの電解Niメッキ処理を行い、热水処理に代えて120°Cの水蒸気処理（磷酸イオン濃度(P):2ppm、珪酸イオン濃度(Si):1ppm）を行った以外は、上記実施例1と同様にして実施例9の耐食アルミニウム板（耐食アルミ導電性材料）を作製した。

得られた実施例9の耐食アルミニウム板について、試料の電位を銀塩化銀電極に対して、自然電極電位から0mVまでアノード側に走査した以外は、上記実施例1と同様に耐食性評価試験及び導電性評価試験並びに総合評価を行った。

結果を表1に示す。

[比較例6]

120°Cの水蒸気処理を行わなかった以外は、上記実施例9と同様にして比較例6の耐食アルミニウム板（耐食アルミ導電性材料）を作製し、実施例9と同様に耐食性評価試験及び導電性評価試験並びに総合評価を行った。結果を表1に示す。

	導電性皮膜	熱水処理又は水蒸気処理	耐食性評価試験 分極電流 ($\mu A/cm^2$)	導電性評 価試験	総合 評価
実施例	1 EMP-Ni (2 μm) +EMP-Au (1 μm)	pH:5.5, P:2ppm, Si:1ppm, 100°C+30分	5	50/50	○
	2 EPT-C (1 μm)	P:2ppm, Si:1ppm, 120°C+30分	5	50/50	○
	3 CST-C (1 μm)	P:2ppm, Si:1ppm, 120°C+30分	5	50/50	○
	4 CVD-C (1 μm)	P:2ppm, Si:1ppm, 120°C+30分	5	50/50	○
	5 FCT-Pt (3 μm)	pH:5.5, P:2ppm, Si:1ppm, 100°C+30分	6	50/50	○
	6 EMP-Ni (2 μm) +EMP-Au (1 μm)	pH:2, P:2ppm, Si:1ppm, 100°C+45分	8	50/50	○
	7 EMP-Ni (2 μm) +EMP-Au (1 μm)	pH:2.5, P:30ppm, Si:1ppm, 100°C+45分	10	45/50	○
	8 FCT-Pt (3 μm)	pH:5.5, P:2ppm, Si:1ppm, 60°C+60分	9	50/50	○
	9 EMP-Ni (3 μm) +EMP-Au (1 μm)	P:2ppm, Si:1ppm, 120°C+30分	6	50/50	○
比較例	1 EMP-Ni (2 μm) +EMP-Au (1 μm)	無し	650	10/50	×
	2 EPT-C (1 μm)	無し	700	20/50	×
	3 CST-C (1 μm)	無し	350	10/50	×
	4 CVD-C (1 μm)	無し	610	20/50	×
	5 EMP-Ni (2 μm) +EMP-Au (8 μm)	無し	6	50/50	△
	6 EMP-Ni (3 μm)	無し	850	50/50	×

(注) EMP-Ni：電解 Ni メッキ処理、EMP-Au：電解 Au メッキ処理、EPT-C：カーボン電気泳動処理、CST-C：カーボン塗装処理、CVD-C：カーボン CVD 処理、FCT-Pt：白金溶射処理、pH: pH 値、P: 磷酸イオン濃度(P)、Si: 硅酸イオン濃度(Si)。

産業上の利用可能性

本発明は、アルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめてなるアルミ導電性材料であって、その導電性皮膜の膜厚が比較的薄くて不可避的に生じるピンホールやクラック等の欠陥に基づく腐蝕の問題を熱水処理又は水蒸気処理という簡単な方法で確実に解消できるものであり、アルミニウム材の優れた特性（導電性、加工性、軽量性、リサイクル性等）を損なうことなく、優れた耐食性を付与することができ、優れた導電性と耐食性とが要求される種々の電極材料等の多くの用途に有用であり、その工業的価値の高いものである。

請　求　の　範　囲

1. アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめてなるアルミ導電性材料であり、導電性皮膜の欠陥が熱水処理又は水蒸気処理により実質的に封止されていることを特徴とする耐食アルミ導電性材料。
2. 導電性皮膜は、メッキ処理、溶射処理、電気泳動処理、又は塗装処理のいずれかの方法で形成される請求項1に記載の耐食アルミ導電性材料。
3. 導電性皮膜は、その膜厚が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項1又は2に記載の耐食アルミ導電性材料。
4. 热水処理又は水蒸気処理は、 70°C 以上の水を用いて行なわれる請求項1～3のいずれかに記載の耐食アルミ導電性材料。
5. 热水処理又は水蒸気処理は、 25°C でのpH値が3～12の範囲内である水を用いて行なわれる請求項1～4のいずれかに記載の耐食アルミ導電性材料。
6. 热水処理は、磷酸イオン濃度が磷として 25 ppm 以下であり、かつ、珪酸イオン濃度が珪素として 25 ppm 以下である水を用いて行なわれる請求項1～5のいずれかに記載の耐食アルミ導電性材料。
7. アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に導電性皮膜を形成せしめてなるアルミ導電性材料の製造方法であり、アルミニウム材の表面

に導電性皮膜を形成せしめた後、熱水処理又は水蒸気処理により導電性皮膜の欠陥を実質的に封止することを特徴とする耐食アルミ導電性材料の製造方法。

8. 導電性皮膜は、メッキ処理、溶射処理、電気泳動処理、又は塗装処理のいずれかの方法で形成される請求項7に記載の耐食アルミ導電性材料の製造方法。

9. 導電性皮膜は、その膜厚が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項7又は8に記載の耐食アルミ導電性材料の製造方法。

10. 热水処理又は水蒸気処理は、 70°C 以上の水を用いて行なわれる請求項7～9のいずれかに記載の耐食アルミ導電性材料の製造方法。

11. 热水処理又は水蒸気処理は、 25°C でのpH値が3～12の範囲内である水を用いて行なわれる請求項7～10のいずれかに記載の耐食アルミ導電性材料の製造方法。

12. 热水処理は、磷酸イオン濃度が磷として 25 ppm 以下であり、かつ、珪酸イオン濃度が珪素として 25 ppm 以下である水を用いて行なわれる請求項7～11のいずれかに記載の耐食アルミ導電性材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C28/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y ₁ A	JP 10-41062 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 13 February, 1998 (13.02.98), Column 5, lines 2 to 13 (Family: none)	<u>1-5, 7-11</u> 6, 12
Y ₂ A	JP 50-39336 A (Hokusei Aluminium Kabushiki Kaisha), 11 April, 1975 (11.04.75), (Family: none)	<u>1-5, 7-11</u> 6, 12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 January, 2004 (13.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C23C 28/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C23C 28/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年
 日本国公開実用新案公報 1971—2003年
 日本国登録実用新案公報 1994—2003年
 日本国実用新案登録公報 1996—2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>Y₁</u> A	J P 10-41062 A (住友電気工業株式会社) 1998 . 02. 13, 第5欄第2—13行 (ファミリーなし)	1-5, 7-11 6, 12
<u>Y₂</u> A	J P 50-39336 A (ホクセイアルミニウム株式会社) 1975. 04. 11 (ファミリーなし)	1-5, 7-11 6, 12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 01. 2004

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

4 E 8520

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3423